

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-218642

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 5/26  
1/06

識別記号

庁内整理番号

6771-2H  
7124-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の硬調現像方法

⑯ 特 願 昭59-76163

⑰ 出 願 昭59(1984)4月16日

⑱ 発 明 者 奥 津 栄 一 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
⑲ 発 明 者 渡 瀬 和 美 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
会社

# 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の  
硬調現像方法

2. 特許請求の範囲

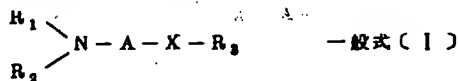
露光されたネガ型ハロゲン化銀写真感光材料を  
ヒドラジン類の存在下に現像する方法において少  
くとも

(1) 現像主薬

(2) 亜硫酸塩 0.55モル/l以上及び

(3) 一般式(Ⅰ)で示される化合物

を含有し、かつ10.5~13.5のpH値を持  
つ現像液を用いることを特徴とするハロゲン化銀  
写真感光材料の硬調現像方法。



ここでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はアルキル基またはR<sub>1</sub>、  
R<sub>2</sub>が連結して環を形成しても良い、R<sub>3</sub>はアル  
キル基、アリール基又は複素環基を示す。R<sub>1</sub>、  
R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>の基は更に置換基を有してもよい、A

は置換されてもよいアルキレン基を示す。Xは  
-CONH-、-OCONH-、-NHCONH-、  
-NHCOO-、-COO-、-OCO-、  
-CO-、-NHCO-、-SO<sub>2</sub>NH-、  
-NHSO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-又は-O-基を示す。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料の現像方法  
に関するものであり、特にグラフィック・アーツ  
の印刷用写真製版工程に適した超硬調の画像を安  
定に得ることのできる製版用ハロゲン化銀写真感  
光材料の現像方法に関するものである。

(従来技術)

グラフィック・アーツの分野においては網点画  
像による連続階調の画像の再生あるいは線画像の  
再生を良好ならしめるため、超硬調の写真特性を  
示す画像形成システムが必要である。

従来この目的のためにはリス現像液と呼ばれる  
特別な現像液が用いられてきた。リス現像液は現  
像主薬としてハイドロキノンのみを含み、その伝

染現像性を阻害しないように保恒剤たる亜硫酸塩をホルムアルデヒドとの付加物の形にして用い遊離の亜硫酸イオンの濃度を極めて低くしてある。そのためリス現像液は極めて空気酸化を受け易く3日を越える保存に耐えられないという重大な欠点をもっている。

超硬調の写真特性を安定な現像液を用いて得る方法としては米国特許第4,324,401号、同4,168,977号、同4,166,742号、同4,311,781号、同4,272,606号、同4,221,857号、同4,243,739号等に記載されているヒドラジン誘導体を用いる方法がある。この方法によれば、超硬調で感度の高い写真特性が得られ、更に現像液中に高濃度の亜硫酸塩を加えることが許容されるので、現像液の空気酸化に対する安定性はリス現像液に比べて飛躍的に向上する。

さらに米国特許第4,269,929号には、少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤層からなる写真要素を、10以上及び12以下のpH値を有し

ておりかつジヒドロキシベンゼン現像剤、3ピラゾリドン現像剤、亜硫酸塩保恒剤及びコントラスト促進量のアミノ化合物を含有しているアルカリ現像液とヒドラジン化合物の存在下において接触させることからなる硬調現像法が開示されている。この硬調現像法によればコントラスト促進量のアミノ化合物は硬調特性を保持するばかりでなく、現像液のpHを低下させても硬調な現像特性が得られるので現像液の空気酸化に対する安定性を向上させることが可能であることが記載されている。かかる効果が具体的に3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-メチルアミノ-1-エタノール、2-ジエチルアミノ-1-エタノール、ジイソプロピルアミン、5-アミノ-1-ペンタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール等で得られることが実施例に記載されている。

ところがかかるアミノ化合物はいづれも現像液1g当たり10g乃至200g使用されるものであるため、現像液の薬品コストが高くなることと多量にアミノ化合物が存在することによつてハログ

ン化銀の溶解が起るといふ問題がある。

現像液中のアミノ化合物がハロゲン化銀を溶解することはC. E. K. Mees著、The Theory of the Photographic Process、第3版370ページ及びL. F. A. Mason著 Photographic Processing Chemistry 43ページに記載されている。ハロゲン化銀を溶解する化合物を多量に現像液に含有することは好しくない。例えば当業界で通常使用されているように自動現像機でハロゲン化銀写真感光材料を現像処理しそのフィルム面積に応じて補充液を現像タンクに補給する方法において上記の如き現像液が長期間使われるとフィルムから溶出したハロゲン化銀は自動現像機のタンクの壁やフィルムを搬送するローラーに銀として附着するという現象が生じる。このローラーに附着した銀は現像処理しようとするフィルムに転写されてフィルム面上に銀汚れを生じるため、画像の品質を著しく損うことになる。銀汚れは網点面積率の大きい高濃度部にも網点面積率の小さい低濃度部にも発生するが

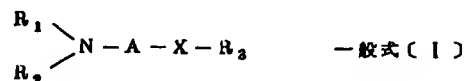
特に低濃度部の銀汚れが視覚的には目立ちやすい。

#### (発明の目的)

従つて本発明の目的はヒドラジン類による超硬調化を低いpHの安定な現像液で銀汚れを伴わずに実現させる現像方法を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明の目的は少なくとも(1)現像主薬、(2)亜硫酸塩0.25モル/l以上及び(3)次の一般式(1)で示される特定のアミノ化合物を含有し、かつ10.5~12.3のpH値を持つ現像液により、露光されたハロゲン化銀写真感光材料をヒドラジン類の存在下に現像することにより達成された。



ここで $R_1$ 、 $R_2$ はアルキル基または $R_1$ 、 $R_2$ が連結して環を形成しても良い。 $R_3$ はアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ の基は更に置換基を有してもよい。 $A$

は置換されてもよいアルキレン基を示す。Xは  
 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、  
 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、  
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、  
 $-\text{NH}_2\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{O}-$ 基を示す。

$R_1$ 、 $R_2$ のアルキル基としては低級アルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基などが好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$ が連結して形成する環としては窒素原子を含めて5員又は6員の飽和の環が好ましく、例えばピロリジン環、テトラヒドロピリジン環などがある。

$R_3$ のアルキル基としては低級アルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基などが好ましい。 $R_3$ のアリール基としては単環のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、トリル基などがある。 $R_3$ の複素環基としては5員又は6員の複素環基であつて、窒素原子を含むものが好ましい。 $R_3$ としてはアルキル基又はアリール基が好ましい。

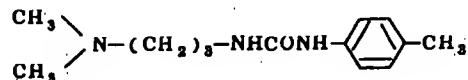
Aのアルキレン基としては炭素数5以下のものが好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スル

ホ基などの置換基を有していてもよい。

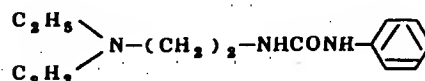
$R_1$ 、 $R_2$ として特に好ましいものはメチル基、エチル基であり、 $R_3$ として特に好ましいものはメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基であり、Aとして特に好ましいものはヒドロキシ基で置換されてもよい炭素数4までのアルキレン基であり、Xとして特に好ましいのは $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ である。

一般式〔I〕で示される化合物の具体例として以下のようなものが挙げられるけれども本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

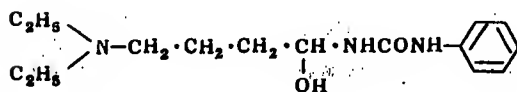
(I-1)



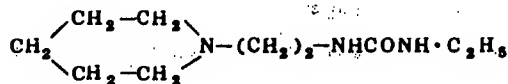
(I-2)



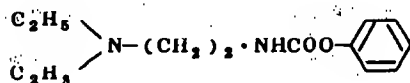
(I-3)



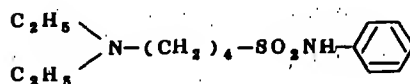
(I-4)



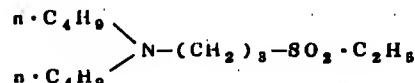
(I-5)



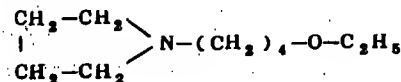
(I-6)



(I-7)



(I-8)



本発明の一般式〔I〕の化合物は、通常現像液1g当たり0.1g~1.0g程度の量で所期の目的を達成する。好ましい添加量の範囲は現像液1g当たり0.5~3gである。

一般式〔I〕で示される化合物はハロゲン化銀感光材料に含有せしめることによつてポリオキソエチレン化合物による現像抑制効果によつて硬調化を達成するリズ現像（伝染現像）において現像促進剤として用い得ることが特公昭40~23463号公報に記載されているが、本発明のようにヒドラジン類の存在する場合一般式〔I〕の化合物を現像液に添加して増感硬調化効果を促進することは予想外のことである。

本発明に使用する現像液に用いる現像主薬には特別な制限はないが、良好な網点品質を得やすい

点で、ジヒドロキシベンゼン類を含むことが好ましく、更に現像能力の点で、ジヒドロキシベンゼン類とノーフエニル-3-ピラゾリドン類の組合せが好ましい。

本発明に用いるジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはペイドロキノン、クロロヒドロキノン、ブロムヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,3-ジクロロヒドロキノン、2,5-ジクロロヒドロキノン、2,3-ジブロムヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノンなどがあるが特にヒドロキノンが好ましい。

本発明に用いるノーフエニル-3-ピラゾリドン又はその誘導体の現像主薬としてはノーフエニル-3-ピラゾリドン、ノーフエニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、ノーフエニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、ノーフエニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、ノーフエニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、ノ-p-アミノフェニル

-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、ノ-p-トリル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

現像主薬は通常0.05モル/l~0.8モル/lの量で用いられるのが好ましい。またジヒドロキシベンゼン類とノーフエニル-3-ピラゾリドン類の組合せを用いる場合には前者を0.05モル/l~0.5モル/l、後者を0.06モル/l以下の量で用いるのが好ましい。

本発明に用いる亜硫酸塩の保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は0.25モル/l以上、特に0.3モル/l以上用いられるが、余りに多量添加すると現像液中で沈殿して液汚染を引き起すので、上限は1.2モル/lとするのが望ましい。

本発明の現像液のpHは10.5~12.5の範囲に設定される。pHの設定のために用いるア

ルカリ剤には通常の水溶性無機アルカリ金属塩(例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、第三リン酸カリウム等)を用いることができる。

本発明に係わる現像液は現像主薬、少くとも0.25モル/lの亜硫酸塩保恒剤、及び前記一般式〔I〕で示される化合物を含有することを特徴とするものであり、これらの点を除いては一般的なハロゲン化銀写真現像液と同一の現像液である。上記成分以外に用いられる添加剤としてはホウ酸、ホウ砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如きpH調節剤や緩衝剤；臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤；ノーフエニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化

合物、5-ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、5-メチルベンツトリアゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤又は黒ボツ(black pepper)防止剤；を含んでもよく、更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤、特開昭56-106244号記載のアミノ化合物などを含んでもよい。

定着液としては一般に用いられる組成のものを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果の知られている有機硫黄化合物を用いることができる。定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。さらに三価の鉄化合物を酸化剤としてエチレンジアミン4酢酸との錯体として用いることもできる。

現像処理温度は通常18°Cから50°Cの間で選ばれるがより好ましくは25°Cから45°Cである。

本発明の現像方法は特に自動現像機を用いる迅

速処理に適している。自動現像機としてはローラ搬送のもの、ベルト搬送のものその他いずれでも使用できる。処理時間は短くてよく、トータルで2分以内、特に100秒以下、その中で現像に割り当てる時間15秒〜60秒という迅速処理に対しても充分効果を発揮する。

本発明の現像処理方法により、複雑な液管理を行なう必要がなくなり、単に感光材料の処理面積に応じて補充を行なうだけで常に一定した超硬調及び高感度の写真特性が得られるようになる。

本発明の現像方法において用いられるヒドラジン類には硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等の他に、より好ましくは、米国特許第4,224,401号、同第4,243,739号、同第4,272,614号、同第4,383,108号、同第4,269,929号(この中で感光材料中に添加して用いるに適していると記されているヒドラジン類)、同第4,323,643号等に記載されたヒドラジン類などがある。

これらのヒドラジン類は、現像液中に存在させ

ても、また感光材料の乳剤層もしくはそれに隣接する親水性コロイド層中に添加してもよい。現像液中で用いられる場合の添加量は5ppm〜5g/l、特に10ppm〜1g/lであり、感光材料に添加する場合の量は銀1モル当り $10^{-6}$ モル〜 $5 \times 10^{-2}$ モル、特に $10^{-5}$ モル〜 $2 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

本発明の特に好ましい態様においては、一般式〔Ⅰ〕のヒドラジン誘導体が感光材料の乳剤層又はそれに隣接する親水性コロイド層に添加される。

一般式〔Ⅰ〕



式中、 $R^1$ は脂肪族基または芳香族基を表わし、 $R^2$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基又は置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表わし、Gはカルボニル基、スルホニル基、スルホキシ基、ホスホリル基又はN-置換もしくは無置換のイ

ミノ基を表わす。

一般式〔Ⅰ〕において、 $R^1$ で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1〜30のものであつて、特に炭素数4〜20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。ここで分岐アルキル基は、その中に1つ又はそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。またこのアルキル基は、アリール基、アルコキシ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基又はこれらの組合せ等の各種置換基を有していてもよい。

一般式〔Ⅰ〕において、 $R^1$ で表わされる芳香族基は、単環もしくは2環のアリール基または不飽和ヘテロ環基である。ここで不飽和ヘテロ環基は単環もしくは2環のアリール基と縮合してヘテロアリール基を形成してもよい。この $R^1$ の芳香族基は置換基を有していてもよく、また好ましくは(置換基のある場合はそれも含めて)炭素数30以下である。好ましい置換基の例としては、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホンア

ミド基、チオ尿素基、チオアミド基、炭素-窒素2重結合を有する基( $>C=N-$ )、ヘテロ環基又はこれらの組合せ等が挙げられる。これら置換基の詳細については、特開昭57-129436号等に記載されている。

一般式〔Ⅰ〕における $R^2$ としては、置換もしくは無置換のアリール基が本発明の目的に照して最も好ましい。

一般式〔Ⅰ〕において $R^2$ の表すアルキル基としては、好ましくは炭素数1〜4のアルキル基であつて、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、フェニル基などの置換基を有していてもよい。

一般式〔Ⅰ〕において、 $R^2$ で表される基のうち置換されてもよいアリール基は単環または2環のアリール基で、例えばベンゼン環を含むものである。このアリール基は、例えばハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基などで置換されていてもよい。

一般式〔Ⅰ〕の $R^2$ で表される基のうち置換さ

れてもよいアルコキシ基としては炭素数1~8のアルコキシ基であつて、ハロゲン原子、アリール基などで置換されていてもよい。

一般式(Ⅱ)において $R^2$ で表される基のうち置換されてもよいアリールオキシ基としては単環のものが好ましく、また置換基としてはハロゲン原子などがある。

$R^2$ で表される基のうちで好ましいものは、Gがカルボニル基の場合には水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、置換または無置換のフェニル基であり、特に水素原子が好ましい。

Gがスルホニル基の場合には $R^2$ としてはメチル基、エチル基、フェニル基、 $\alpha$ -メチルフェニル基が好ましく、特にメチル基が好適である。

Gがホスホリル基の場合には、 $R^2$ としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、フェニル基が好ましく特にフェノキシ基が好適である。

Gがスルホキシ基の場合、好ましい $R^2$ はシアノベンジル基、メチルチオベンジル基などであり、

GがN-置換または無置換イミノ基の場合、好ましい $R^2$ はメチル基、エチル基、置換または無置換のフェニル基である。

一般式(Ⅱ)の $R^1$ または $R^2$ はその中にカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基が組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。

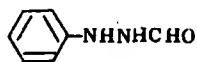
一般式(Ⅱ)の $R^1$ または $R^2$ はその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。かかる吸着基としては、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号に記載された基があげられる。

一般式(Ⅱ)のGとしてはカルボニル基が最も好ましい。

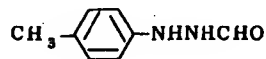
一般式(Ⅱ)で示される化合物の具体例を以下

に示す。但し本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

Ⅱ-1



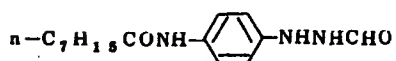
Ⅱ-2



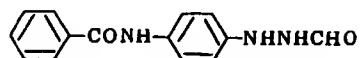
Ⅱ-3



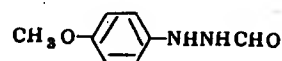
Ⅱ-4



Ⅱ-5



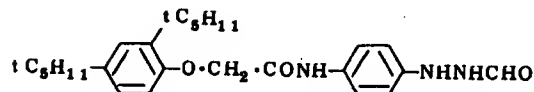
Ⅱ-6



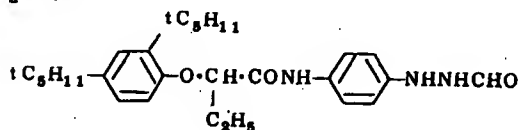
Ⅱ-7



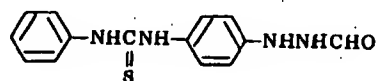
Ⅱ-8



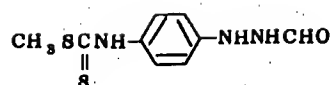
Ⅱ-9



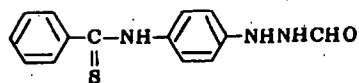
Ⅱ-10



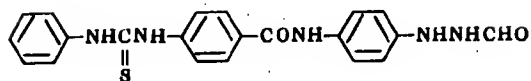
II-11



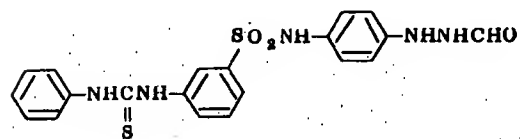
II-12



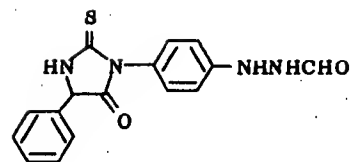
II-13



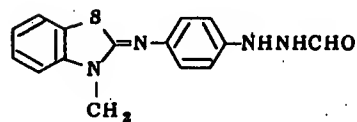
II-14



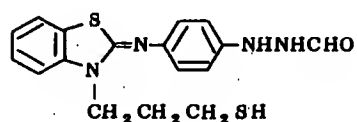
II-15



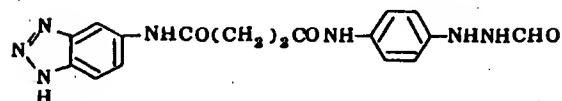
II-16



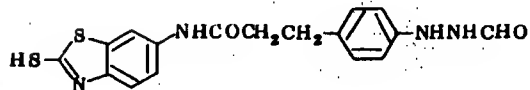
II-17



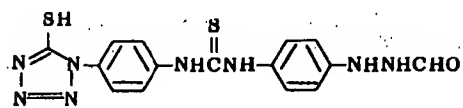
II-18



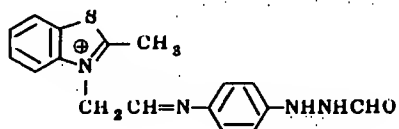
II-19



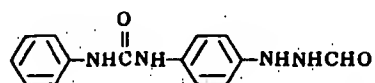
II-20



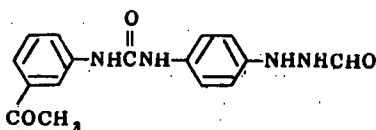
II-21



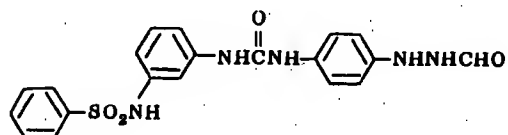
II-22



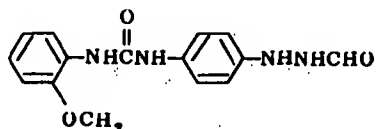
II-23



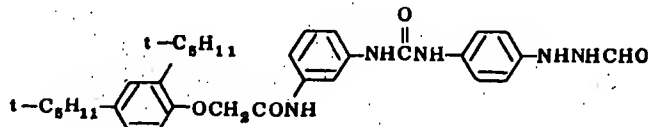
II-24



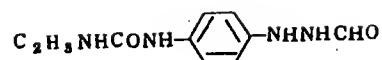
II-25



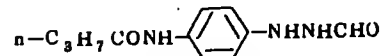
II-26



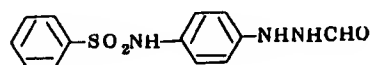
II-27



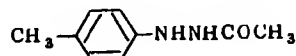
II-28



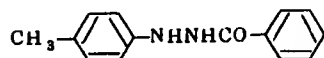
II-29



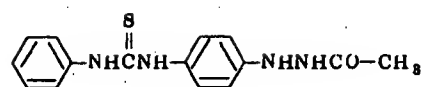
II-30



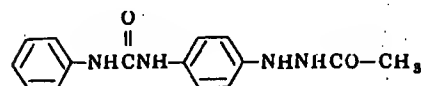
II-31



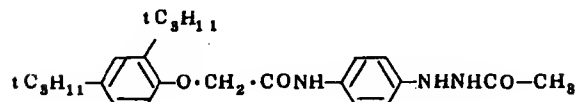
II-32



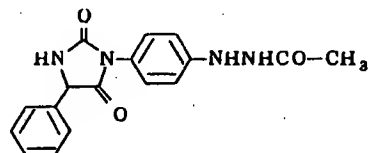
II-33



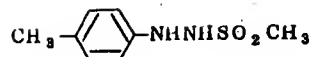
II-34



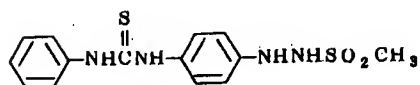
II-35



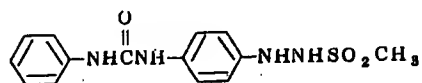
II-36



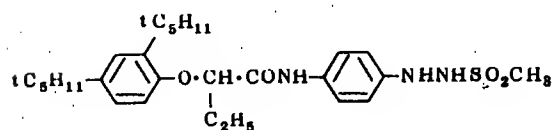
II-37



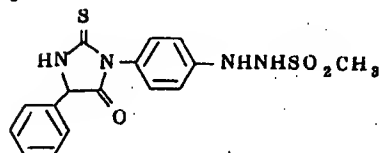
II-38



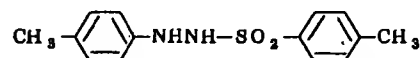
II-39



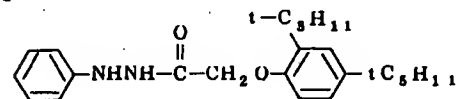
II-40



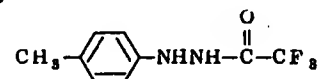
II-41



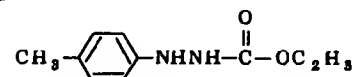
II-42



II-43

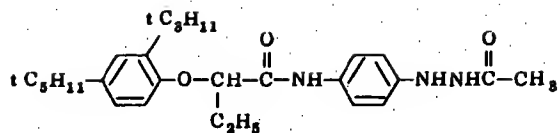


II-44

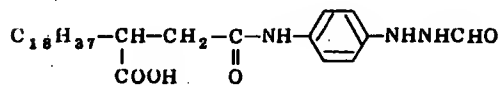




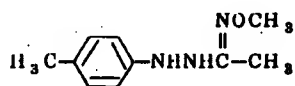
H - 45



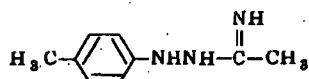
U - 4 6



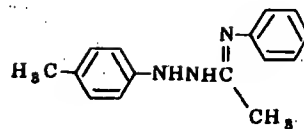
U - 4 7



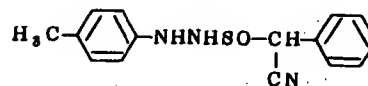
И - 4 8



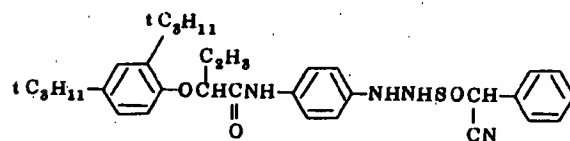
B - 49



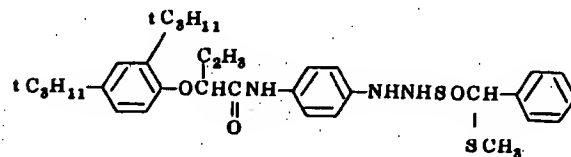
И - 5 0



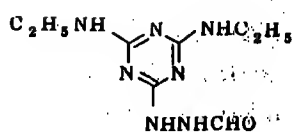
1 - 5 /



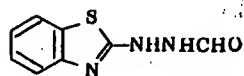
1 - 5 2



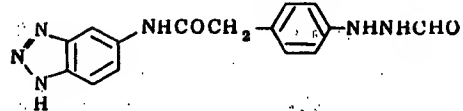
1 - 53



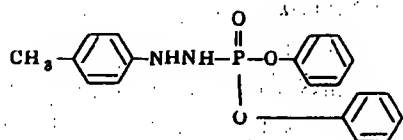
**Q - 54**



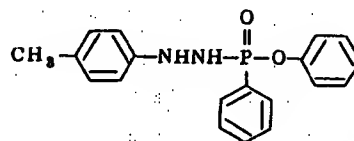
**1 - 5 5**



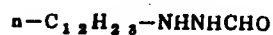
1 - 5 6



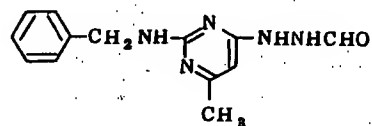
II - 57



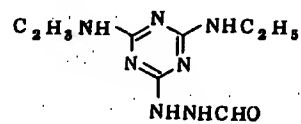
11-58



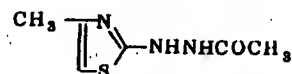
1 - 59



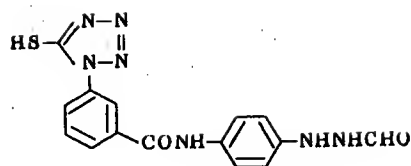
11 - 60



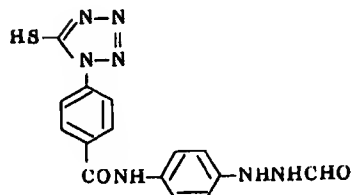
**U - 6.1**



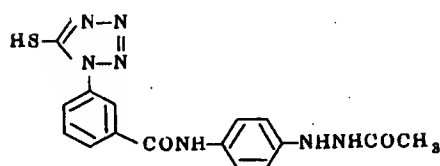
II-62



II-63



II-64



る。より詳しくは、米国特許第4,224,401号に記載されているテスト法によつて定義される乳剤である。

使用するハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成には特別な限定はなく、塩化銀、塩臭化銀、溴化銀、臭化銀、どの組成であつてもかまわない。

灰化銀の含量は5モル%以下で、さらに3モル%以下であることが好ましい。

本発明に用いられる写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、比較的広い粒子サイズ分布をもつこともできるが、せまい粒子サイズ分布をもつことが好ましく、特にハロゲン化銀粒子の重量又は数に關して全体の90%を占める粒子のサイズが平均粒子サイズの±40%以内にあることが好ましい。(一般にこのような乳剤は単分散乳剤とよばれる)。

本発明で用いるハロゲン化銀粒子は、微粒子(例えば0.7μ以下)の方が好ましく、特に0.4μ以下が好ましい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体のような規則的(regular)な結晶体を有

本発明において、一般式(II)で表わされる化合物を写真感光材料中に含有させるときは、アルコール類(例えばメタノール、エタノール)、エステル類(例えば酢酸エチル)、ケトン類(例えばアセトン)などの水に混和しうる有機溶媒の溶液とするか、水溶性の場合には水溶液として、親水性コロイド溶液に添加すればよい。

写真乳剤中に添加する場合、その添加は化学熟成の開始から塗布前までの任意の時期に行つてよいが、化学熟成終了後に行うのが好ましい。

次に本発明の画像形成方法を適用するハロゲン化銀写真感光材料について説明する。

本発明において用いられるネガ型ハロゲン化銀感光材料は実質的に表面潜像型のハロゲン化銀乳剤からなる乳剤層を少なくとも1層有するものである。

ここで実質的に表面潜像型のハロゲン化銀乳剤とは、潜像が主として粒子表面に形成されるタイプのハロゲン化銀乳剤を意味し、内部潜像型のハロゲン化銀乳剤に対立する性質を有するものである。

するものでもよく、また球状、板状などのような変則的(irregular)な結晶をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものでもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成つてもよい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表面とが均一な相から成つていても、異なる相をもつていてもよい。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩もしくはその錯塩、ロジウム塩もしくはその錯塩、または鉄塩もしくはその錯塩などを共存させてもよい。

特にロジウム塩又はその錯塩の使用は迅速処理適性を更に高める効果を奏するので好ましい。ロジウム塩は代表的には、ロジウムクロライド、ロジウムトリクロライド、ロジウムアンモニウムクロライドなどが用いられるが、さらに錯塩を用いることもできる。ロジウム塩の添加時間は乳剤製

造時の第1熟成終了前であればよいが、特に粒子形成中に添加されるのが望ましく、その添加量は銀/モルあたり $1 \times 10^{-8}$ モルから $5 \times 10^{-6}$ モルの範囲にあり、さらに $1 \times 10^{-7}$ モルから $5 \times 10^{-6}$ モルの範囲が特に好ましい。

ハロゲン化銀乳剤に、ロジウム塩が添加されると、硬調化と同時に感度低下をもたらすが、本発明の乳剤は、前記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物により感度が回復すると同時に著しく、硬調化するのが特徴である。

写真乳剤の結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の天然又は合成された親水性コロイドを用いることもできる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

乳剤は沈澱形成後あるいは物理熟成後に通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段としては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行な

うヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、たとえば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(たとえばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(たとえば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション)を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

本発明の方法で用いるハロゲン化銀乳剤は化学増感されていなくてもよいが、化学増感されているのが好ましい。ハロゲン化銀乳剤の化学増感の方法として、硫黄増感、還元増感及び貴金属増感法が知られており、これらのいずれをも単独で用いても、又併用して化学増感してもよい。これらについては前記GiafkidesまたはZelikmanらの著書あるいはH. Frieser編 Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden (Akademische Verlagsgesellschaft,

1968)に記載されている。

貴金属増感法のうち金増感法はその代表的なもので金化合物、主として金錯塩を用いる。金以外の貴金属、たとえば白金、パラジウム、イリジウム等の錯塩を含有しても差支えない。その具体例は米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている。

硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。具体例は米国特許1,574,944号、同2,278,947号、同2,410,689号、同2,728,668号、同3,501,313号、同3,656,955号に記載されたものである。

還元増感剤としては第一すず塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができ、それらの具体例は米国特許2,487,850号、2,518,698号、2,983,609号、2,983,610号、2,

694,637号に記載されている。

本発明の感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止しあるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1,3,5a,7)テトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類など；ベンゼ

ンチオスルフォン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフォン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。これらのものの中で、特に好ましいのはベンゾトリアゾール類（例えば、5-メチルベンゾトリアゾール）及びニトロインダゾール類（例えば5-ニトロインダゾール）である。また、これらの化合物を処理液に含有させてもよい。

本発明で用いられる感光材料には、特開昭55-52050号第45頁〜53頁に記載された増感色素（例えば、シアニン色素、メロシアニン色素など。単独でも、組合せて用いてもよい。）、強増感剤（例えば、アミノスチルベン化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、カドミウム塩、アザインデン化合物など。）、水溶性染料（フィルター又はイラジエーション防止が目的。例えば、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、メロシアニン染料など）、硬膜剤（例えば、クロム塩、アルデヒド塩、N-

メチロール化合物、ジオキサン誘導体、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物など）、界面活性剤（例えば、公知の種々の非イオン性、アニオン性、カチオン性、両性界面活性剤。特に、特開昭54-37732号に記載のポリオキシアルキレン類は有用である。）、

等を含有させることができる。

本発明に好ましく用いられるポリアルキレンオキサイドまたはその誘導体は、分子量が少くとも600であり、該ポリアルキレンオキサイドまたはその誘導体は、ハロゲン化銀感光材料中に含有せしめてもよいし、現像液中に含有せしめてもよい。

本発明に用いるポリアルキレンオキサイド化合物は、炭素数2〜4のアルキレンオキサイド、たとえばエチレンオキサイド、プロピレン-1,2-オキサイド、ブチレン-1,2-オキサイドなど、好ましくはエチレンオキサイドの、少くとも10単位から成るポリアルキレンオキサイドと、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂肪

酸、有機アミン、ヘキシトール誘導体などの活性水素原子を少くとも1個有する化合物との縮合物あるいは二種以上のポリアルキレンオキサイドのブロックコポリマーなどを包含する。

すなわち、ポリアルキレンオキサイド化合物として、具体的には

ポリアルキレングリコール類

ポリアルキレングリコールアルキルエーテル類

ポリアルキレングリコールアリールエーテル類

// (アルキルアリール)

エーテル類

ポリアルキレングリコールエステル類

ポリアルキレングリコール脂肪酸アミド類

ポリアルキレングリコールアミン類

ポリアルキレングリコール・ブロック共重合体

ポリアルキレングリコールグラフト重合体

などを用いることができる。

ポリアルキレンオキサイド鎖は分子中に一つとは限らず、二つ以上含まれてもよい。その場合個々のポリアルキレンオキサイド鎖が10より少い

アルキレンオキサイド単位から成つてもよいが、分子中のアルキレンオキサイド単位の合計は少くとも10でなければならない。分子中に二つ以上のポリアルキレンオキサイド鎖を有する場合、それらの各々は異なるアルキレンオキサイド単位、たとえばエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドから成つていてもよい。本発明で用いることができるポリアルキレンオキサイド化合物は、好ましくは14以上100までのアルキレンオキサイド単位を含むものである。

本発明で用いられる感光材料には寸法安定性の改良などの目的で、水不溶または難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。たとえばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（たとえば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン、ステレンなどの単独もしくは組合せや、またはこれらとアクリル酸、メタアクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキ

ル(メタ)アクリレート、スルフォアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸などの組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。たとえば、米国特許2,376,005号、同2,739,137号、同2,853,457号、同3,062,674号、同3,411,911号、同3,488,708号、同3,525,620号、同3,607,290号、同3,635,715号、同3,645,740号、英国特許1,186,699号、同1,307,373号に記載のものを用いることができる。本発明の如き硬調乳剤は線面の再生にも適しており、そのような用途では寸安定性が重要であるから、このようなポリマー分散物を含むことは好ましい。

以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

ロジウムを含む0.3μの塩化銀乳剤を調整した。この乳剤を常法に従って可溶性塩類を除去した後、チオ硫酸ナトリウムとカリウムクロロオ

レートを加えて化学熟成した。この乳剤は塩化銀70モル%、臭化銀30モル%でロジウムを $5 \times 10^{-6}$ モル/モル銀含有していた。この乳剤に一般式〔Ⅰ〕で示される化合物のうちノールミル〔3-4-〔3-(3,4-ジ-1-ペンチルフェノキシ)ブチルアミド〕フェニル〕ヒドロジド〔Ⅰ-9〕を銀1モル当り $1 \times 10^{-3}$ モル加え増感色素として3-エチル-5-〔3-(3-エチル-2(3H)-チアゾリニデン-エチリデン)ローダニン、更に3-メチルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、ポリエチルアクリレートの分散物、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩を加えた後、セルローストリアセテートフィルム上に銀量として4g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

このフィルムに150線マゼンタコンタクトスクリーンを用いてセンチメートル用露光ウエッジを通して露光した後、下記組成の現像液A~Cで38°C20秒間現像し、定着、水洗、乾燥し

た(この処理には富士写真フィルム特製、自動現像機F660Fを用いた)。

第1表に、調製直後の現像液(新液)で処理した時の写真性能と調製後4日間上記自動現像機の現像タンク中に(フィルム処理なしに)放置した現像液で処理した時の写真性能の比較を示した。

また、各々の現像液の銀汚れについて比較するため、大全サイズ(50.8mm×61.0mm)の全面露光したフィルムと未露光のフィルムを1:1の割合で用い、毎日200枚づつ5日間処理して合計1000枚のフィルムをランニング処理した。この大全サイズを1枚処理する毎にそれぞれの現像液A、B、Cを100mlづつ補充した。1000枚のランニング処理終了後、9.0mm×25.5mmサイズの未露光フィルムを処理し、このフィルムに対する銀汚れの程度を調べて、結果を第1表に示した。

#### 現像液A

4-ヒドロキシノン 40.0g  
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-

#### 1.フェニル・3.ピラゾリ

ドン	0.4g
亜硫酸ナトリウム	75.0g
炭酸水素ナトリウム	7.0g
エチレンジアミン四酢酸・3.ナトリウム	1.0g
臭化カリウム	3.5g
3-メチルベンゾトリアゾール	0.8g
水を加えて	1g
水酸化カリウムで pH/2.0に合せる。	

#### 現像液B

現像液Aに3-ジエチルアミノ-1-プロパノールを1g当り45g(0.34モル/g)添加したものでpH=11.4に調整したもの。

#### 現像液C

現像液Aに本発明の一般式〔Ⅰ〕で示される具体的化合物例〔Ⅰ-3〕を1g当り1.0g(0.004モル/g)添加したものでpH/1.4に調整したもの。

得られた結果を第1表に示す。第1表の中で写

真感度とは黒化濃度 $1.5$ を与える露光量の逆数の相対値で現像液Aの新液の値を $100$ とした。また網点品質は $5$ 段階に視覚的に評価したもので「 $5$ 」が最も良く「 $1$ 」が最も悪い網点品質を要す。製版用網点原板としては、網点品質「 $5$ 」、「 $4$ 」が実用可能で「 $3$ 」は粗悪だがぎりぎり実用でき「 $2$ 」、「 $1$ 」は実用不可能な品質の網点である。

銀汚れは $9.0 \times 25.0$  cmのフィルム上に全く汚れが発生していない状態を「 $5$ 」としフィルム上一面に銀汚れが発生している状態を「 $1$ 」として $5$ 段階にて評価した。「 $4$ 」はフィルム上の僅く一部分には銀汚れが発生しているが実用上は許容されるレベルを言い、「 $3$ 」、「 $2$ 」、「 $1$ 」は実用不可である。

第 / 表	使用した現像液	新液		4日間経過後		フィルム の銀汚れ
		写真感度	網点品質	写真感度	網点品質	
現像液 A pH = 12.0 (標準)	100	5	120	4	5	
現像液 B pH = 11.4 (比較)	100	5	100	5	2	
現像液 C pH = 11.4 (本発明)	100	5	100	5	5	

現像液A～Cは、いずれも $4 \sim 5$ の網点品質を示し、超硬調の階調を与えることがわかる。

現像液Bは、多量のアミノ化合物を添加してあるために、より低いpH値で標準現像液Aと同等の写真特性を達成することができるし、pH値が低いために標準現像液Aに対して経時安定性が高いという長所を示すが、大量のフィルムを処理した時に銀汚れの故障を発生させてしまう。

これに対して本発明の現像液Cは、一般式(1)で表わされる特定のアミノ化合物を用いることにより、大量にフィルムを処理しても銀汚れを併発することなく、低pHで良好な増感、硬調化作用を実現させ、しかも経時に対しても安定であるという効果を奏することが明らかである。

尚化合物1-2に代えて、本明細書に示した1-1、1-3～1-8の化合物を用いた場合も、現像液Cとほぼ同様の効果が得られた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

## 手続補正書

昭和60年3月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和59年特願第76163号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料の硬調現像方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26-30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2637

方式  
審査

立花

60.3.28  
特願第76163号  
特許

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

(1) 本願明細書第7頁第1行の

「ミノ基」を

「ミノメチレン基」

と補正する。

(2) 同書第20頁第1行の

「イミノ基」を

「イミノメチレン基」

と補正する。

以 上